

Carbon fiber, method for producing the same and electrode for cell

Publication number: CN1343269

Publication date: 2002-04-03

Inventor: KUNIO NISHIMURA (JP); MORINOBU ENDO (JP)

Applicant: SHOWA DENKO KK (JP)

Classification:

- International: D01F9/127; D01F11/12; H01M4/58; H01M4/62; H01M4/96; H01M4/02; H01M10/40; D01F9/12; D01F11/00; H01M4/58; H01M4/62; H01M4/96; H01M4/02; H01M10/36; (IPC1-7): D01F9/127; H01M4/02; H01M4/58

- European: D01F9/127; D01F11/12E; H01M4/58E2; H01M4/62C2; H01M4/96; Y01N6/00

Application number: CN20008004720 20000324

Priority number(s): JP19990081260 19990325; JP19990307867 19991029; US19990145266P 19990726

Also published as:



WO0058536 (A1)

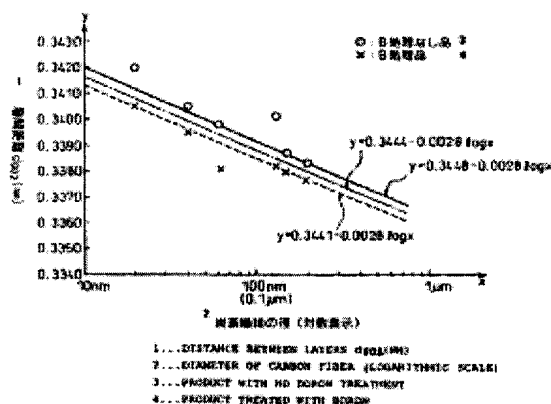
CN1195911C (C)

Report a data error here

Abstract not available for CN1343269

Abstract of corresponding document: **WO0058536**

A fine and highly crystalline carbon fiber which has a fiber diameter of 1 μm or less, has a distance between layer faces d002 of 0.335 to 0.34 nm as measured by the X-ray diffraction method, satisfies the formula $d_{002} < 0.3448 - 0.0028 (\log \phi)$ wherein ϕ is a diameter of a carbon fiber, and has an Lc of 40 nm or less; and a fine carbon fiber which contains boron in the crystal thereof. This fine carbon fiber can be produced by a method comprising providing a fine carbon fiber produced by the vapor phase method, the arc discharge method, the laser method or the like as a raw material, adding boron or a boron compound to the raw material, compressing the resulting mixture so as for the mixture have a bulk density of 0.05 g/cm³ or more, subjecting the resultant product to a heat treatment at a temperature of 2000 DEG C or higher.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 9/127

H01M 4/02 H01M 4/58

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804720.0

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1343269A

[22] 申请日 2000.3.24 [21] 申请号 00804720.0

[30] 优先权

[32] 1999.3.25 [33] JP [31] 81260/99

[32] 1999.7.26 [33] US [31] 60/145,266

[32] 1999.10.29 [33] JP [31] 307867/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/01835 2000.3.24

[87] 国际公布 WO00/58536 日 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.7

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 西村邦夫 远藤守信

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

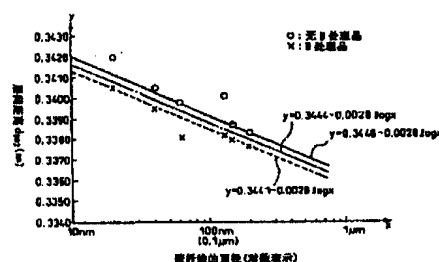
代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 碳纤维、其制造方法和电池用电极

[57] 摘要

本发明提供一种纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下,用 X 射线衍射法求得的层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.34\text{nm}$ 的范围,而且满足 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log\phi)$ (式中 ϕ 为碳纤维直径), L_c 在 40nm 以下的高结晶性细微碳纤维,及在纤维的结晶内含有硼的细微碳纤维。这种细微碳纤维的制造是将气相法、弧放电法、激光法等制造的细微碳纤维作为原料,向其中添加硼或硼化合物,压缩,最好使体积密度在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,再将其在 2000°C 以上的温度下进行热处理。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种细微碳纤维, 其特征是纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下, 而且, 以 X 射线衍射法求得的碳的层面间距 d_{002} 在 $0.335 \sim 0.342\text{nm}$ 的范围内, 而且满足 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$, 式中 ϕ 为碳纤维直径, 结晶的 C 轴方向厚度 L_c 在 40nm 以下.

2. 根据权利要求 1 记载的细微碳纤维, 其特征是碳的层面间距 d_{002} 满足 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$.

3. 根据权利要求 1 的细微碳纤维, 其特征是拉曼光谱的 R 值在 0.5 以上, 1580cm^{-1} 的光谱峰半值宽度为 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$.

4. 一种细微碳纤维, 其特征是纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下, 而且, 在碳纤维的结晶内含有硼.

5. 根据权利要求 1-3 中任一项记载的细微碳纤维, 其特征是在碳纤维的结晶内含有硼.

6. 根据权利要求 5 记载的细微碳纤维, 其特征是硼的含量为 0.1~3 质量 %.

7. 根据权利要求 5 记载的细微碳纤维, 其特征是碳纤维直径为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$, 纵横尺寸比为 10 以上.

8. 根据权利要求 7 记载的细微碳纤维, 其特征是当加压到密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时, 相对于加压方向, 垂直方向的粉末电阻在 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 以下.

9. 根据权利要求 5 记载的细微碳纤维, 其特征是碳纤维是利用气相法制造的碳纤维.

10. 一种细微碳纤维的制造方法, 其特征是在纤维直径 $1\mu\text{m}$ 以下的细微碳纤维中添加硼或硼化合物, 将该细微碳纤维在 2000°C 以上的温度下进行热处理.

11. 一种细微碳纤维的制造方法, 其特征是向纤维直径 $1\mu\text{m}$ 以下的细微碳纤维中添加硼或硼化合物, 使该细微碳纤维体积密度在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 一边保持上述体积密度, 一边将上述细微碳纤维在 2000°C 以上的温度下进行热

处理。

12. 根据权利要求 10 或 11 记载的细微碳纤维制造方法, 其特征是硼或硼化合物的添加量, 以硼原子计, 相对于碳纤维为 0.1~10 质量%。

13. 根据权利要求 12 记载的细微碳纤维制造方法, 其特征是添加硼或硼化合物的细微碳纤维是直径为 0.01~1 μm , 纵横尺寸比在 10 以上的碳纤维。

14. 根据权利要求 13 记载的细微碳纤维制造方法, 其特征是添加硼或硼化合物的细微碳纤维是利用气相法制造的碳纤维。

15. 根据权利要求 14 记载的细微碳纤维制造方法, 其特征是添加硼或硼化合物的上述热处理前的上述细微碳纤维是在以气相法成长后实施热处理的煅烧品。

16. 根据权利要求 14 记载的细微碳纤维制造方法, 其特征是添加硼或硼化合物的上述热处理前的上述细微碳纤维是在以气相法成长后不实施热处理的未煅烧品。

17. 一种含有权利要求 1~3 中任一项记载的细微碳纤维的电池用电极。

18. 一种含有权利要求 5 中记载的细微碳纤维的电池用电极。

19. 一种含有权利要求 6 或 7 记载的细微碳纤维的电池用电极。

20. 一种含有权利要求 8 或 9 记载的细微碳纤维的电池用电极。

21. 根据权利要求 17 记载的电池用电极, 其特征是细微碳纤维的含量为 0.1~20 质量%。

22. 根据权利要求 18 记载的电池用电极, 其特征是细微碳纤维的含量为 0.1~20 质量%。

23. 根据权利要求 19 记载的电池用电极, 其特征是细微碳纤维的含量为 0.1~20 质量%。

24. 根据权利要求 20 记载的电池用电极, 其特征是细微碳纤维的含量为 0.1~20 质量%

说明书

碳纤维、其制造方法和电池用电极

技术领域

本发明涉及为改善导电性和传热性而使用的作为向金属、树脂、陶瓷等各种材料添加的填充材料，作为 FED(场辐射显示器) 用的电子释放材料，进而作为改进各种电池特性材料等的填充材料所用的细微碳纤维(含有线圈状碳纤维、气相法碳纤维、须晶状碳纤维、延伸碳纤维等纤维状碳) 及其制造方法。涉及主要在干电池、Pb 蓄电池、电容器和最近的 Li 离子二次电池等各种电池的正极或负极中，添加这种细微碳纤维来改善充放电容量、改善极板强度的电池用电极。

背景技术

本发明中说到的「细微碳纤维」，一般是利用烃的热分解气相法制造的(特开平 7-150419 号公报、特开平 5-321039 号公报、特开昭 60-215816 号公报、特开昭 61-70014 号公报、特公平 5-36521 号公报、特公平 3-61768 号公报等)。这种纤维的直径通常为 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 。然而，直径若在 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，也包括具有和气相法碳纤维相同的同心圆状、年轮状结构的纳米碳管和纳米碳纤维。

已有人提出将细微碳纤维用作金属、树脂、陶瓷等的填充材料(填充物)。特别是近年来小型携带电话、影像照相机、袖珍型计算机等便携式设备的快速发展，作为它们使用的电源，以 Li 离子二次电池(Li 电池) 为主的小型二次电池需求急剧增长，作为这种电池的填充物用途也正在广泛的研究中。

Li 电池的电极中使用的负极用碳材料，通常是各种硬碳、中间相碳微球(MCMB)，中间相沥青碳纤维(MPCF)、人造石墨、各种焦炭，其中还有天然石墨等。有人提出在这些负极材料中也可添加沥青系等碳纤维和气相法碳纤维。在正极中，作为导电性付与剂，也可以使用石墨微粉和碳黑等。

Li 电池的负极，在充放电时，锂离子进行插入和放出。当石墨形成层状

结构时, 反应物质(例如 Li)在层间挤压扩散, 很容易进行插入反应(嵌入). 将该反应物质进入层间的生成物叫作层间化合物(Graphite Intercalation Compounds). 这种层间化合物释放出(deintercalation)反应物质后又很容易地恢复成原来的石墨. 细微碳纤维是导电性和传热性优良的材料, 而且具有插入能力, 即使添加也不会降低电池的容量, 作为负极材料的添加剂引起了广泛关注.

在 Li 电池的高容量化中, 首要的是提高这种插入能力. 为了提高插入能力, 通常需提高碳材料的石墨化度, 即, 结晶性, 对于细微碳纤维也是一样.

铅蓄电池的负极由原来导电性差的物质构成, 为了提高其负极的导电性, 可添加碳黑、石墨微粒、碳纤维等碳材料, 这时所希望的仍是导电性高、结晶性好的材料. 为了提高这种碳材料的结晶性, 通常使用在高温下处理进行石墨化的方法.

另一方面, 平均纤维直径很小、特别是 $1\mu\text{m}$ 以下的细微碳纤维, 由于体积密度小不能提高填充性, 所以当在电极中大量添加这种碳纤维时, 会降低电极密度. 因此, 通常添加 20 质量% 以下, 最好 10 质量% 以下. 为此, 对于这种纤维, 认为即使提高结晶性, 也不可能获得较大的添加效果, 对于提高这种细微碳纤维结晶性的尝试, 除了用高温热处理外还没有其他方面的研究. 为此, 以前使用的细微碳纤维, 用 X 射线衍射法求得的结晶层面间距 d_{002} 大于 3.385\AA , 结晶性也不太发达.

伴随着高容量化的要求, 为了进行大电流的充放电, 从而要求电极的低电阻材料.

为了降低电极的电阻值, 虽然对各种付与导电的材料添加进行了研究, 但是所知道的是以气相法碳纤维为主的纤维状物质的填充物是有效的, 其理由是:

- 1) 细微的纤维物质具有 100 以上的纵横尺寸比, 导电路径长,
- 2) 气相法碳纤维的结晶性好, 导电性优良,
- 3) 气相法碳纤维自身具有充放电能力, 即使添加也不会引起 Li 电池容

量降低。等。

但是，以前市售的具有 $1\mu\text{m}$ 以下直径的细微纤维物质，以 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度状态评价其导电性时，作为粉末电阻，其极限值为 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ ，因此，也就没有具有更低电阻值的材料。

最近为提高电池的充放电容量，以提高负极材料的结晶性来提高容量时，不仅仅是负极材料，进而对于添加材料也要求具有放电容量高的材料。因此，对于其添加材料的碳材料，无论如何也需要提高结晶性。

因此，迫切需要提高这种细微碳纤维的结晶性，对提高热处理温度直至 3200°C 高温时而提高结晶性进行了研究。

但是，直径约 $0.15\mu\text{m}$ 的细微碳纤维（气相法碳纤维），即使温度加热到 3000°C 以上，也不可能使层面间距 d_{002} 的晶格常数小于 0.3385nm 。

同时，关于导电性，作为密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时的粉末电阻，其极限值仍为 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 。因此，要求结晶更发达的低电阻材料。

其原因认为是气相法碳纤维除了纤维直径非常细小外，而且是同心圆状的结晶，在中心部位具有中空状或非晶部分的特殊结构。而且，纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下细时，越靠近中心部位，从结构上讲，碳的六边形网格平面也就越难卷成小直径的圆筒状，也就越难进行结晶化。因此， d_{002} 的值取决于纤维直径。例如，直径约为 $0.15\mu\text{m}$ 的纤维，极限值为 0.3385nm ； $0.05\mu\text{m}$ 时，为 0.3400nm ，约 $0.02\mu\text{m}$ 时，为 0.3415nm ；约 $0.01\mu\text{m}$ 以下时，极限值为 0.3420nm 。据此，约 $0.15\mu\text{m}$ 的纤维， d_{002} 的层间距离极限值为 0.3385nm ，即使在 3000°C 以上加热处理，也不可能使 d_{002} 比此值小。

因此，提高结晶性，为了使 d_{002} 小于 0.3385nm ，只进行热处理是不充分的，还要加上其他方法，需要开发提高结晶性的方法。

本发明的目的是开发一种具有以前不可能获得的高结晶性，或导电性好的细微碳纤维，以及将该纤维作为填充物，提供一种性能更高的电池用电极。

发明的公开

本发明者为达到上述目的，首先着眼于石墨化催化剂（有时也叫做用于石墨化的助剂或添加物。以下只叫作「石墨化催化剂」或「催化剂」）。

到目前为止,还没有进行过使用石墨化催化剂控制直径 $1\mu\text{m}$ 以下细微碳纤维物性的尝试。具有这种特殊结晶结构的细微碳纤维,以使用石墨化催化剂的方法,结晶性能提高到何种程度或能制造出具有什么样特性的材料,是不明确的。

以下对使用催化剂处理纤维的方法进行研究。

本发明就是这些研究所获得的结果,基本上由以下各项发明构成。

(1) 纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下,而且以 X 射线衍射法求出的碳层面间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.342\text{nm}$ (进而 $0.3354 \sim 0.3420\text{nm}$) 的范围,而且满足 $d_{002} < 0.3348 - 0.0028(\log \phi)$, 较好 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$ 、更好 $d_{002} < 0.3441 - 0.0028(\log \phi)$, (这些式中, ϕ 是碳纤维直径,结晶 C 轴方向的厚度 L_c 在 40nm 以下的细微碳纤维。

(2) 如(1)记载的细微碳纤维,其特征是,拉曼光谱的 R 值在 0.5 以上, 1580cm^{-1} 的光谱峰的半值宽度为 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 。

(3) 纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下,而且,在碳纤维结晶内含有硼的细微碳纤维。

(4) 在碳纤维结晶内含有硼的(1)或(2)中记载的细微碳纤维。

(5) 硼含量为 0.1~3 质量%的(3)或(4)中记载的细微碳纤维。

(6) 碳纤维的直径为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ 、纵横尺寸比在 10 以上的(1)~(5)中记载的细微碳纤维。

(7) 相对于加压到密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时的加压方向,垂直方向的粉末电阻在 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的(〔)中记载的细微碳纤维。

(8) 碳纤维是利用气相法制造的碳纤维的(1)~(7)中记载的细微碳纤维。

(9) 一种细微碳纤维的制造方法,其特征是,在纤维直径 $1\mu\text{m}$ 以下的细微碳纤维中添加硼或硼化合物,将该细微碳纤维在 2000°C 以上的温度下进行热处理。

(10) 一种细微碳纤维制造方法,其特征是,在纤维直径 $1\mu\text{m}$ 以下的细微碳纤维中添加硼或硼化合物。

将该细微碳纤维的体积密度在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,一边保持上述体积密度,

一边将上述细微碳纤维在 2000℃ 以上的温度下进行热处理。

(11) 如 (9) 或 (10) 中记载的细微碳纤维制造方法, 硼或硼化合物的添加量, 作为硼原子, 相对于碳纤维为 0.1~10 质量%。

(12) 如 (9) ~ (11) 中记载的细微碳纤维制造方法, 添加硼或硼化合物的细微碳纤维是直径为 0.01~1 μm, 纵横尺寸比在 10 以上的碳纤维。

(13) 如 (9) ~ (12) 中记载的细微碳纤维制造方法, 添加硼或硼化合物的细微碳纤维是利用气相法制的碳纤维。

(14) 如 (13) 中记载的细微碳纤维制造方法, 添加了硼或硼化合物的热处理前的上述细微碳纤维是在气相法成长后实施热处理的煅烧品。

(15) 如 (13) 中记载的细微碳纤维制造方法, 添加硼或硼化合物的上述热处理前的上述细微碳纤维是气相法成长后不实施热处理的未煅烧品。

(16) 含有上述 (1) ~ (8) 中记载的细微碳纤维的电池用电极。

附图的简单说明

图 1 是细微碳纤维的纤维直径和石墨结晶的层间距离之间关系的示意图。

图 2 是测定本发明粉末电阻的装置剖面图。

实施发明的最佳形态

本发明的细微碳纤维结晶性好, 用 X 射线衍射求出的碳结晶层面间距 d_{002} 为 0.335~0.342nm, 结晶面的 C 轴方向厚度 L_c 在 400nm 以下, 最好在 32nm 以下。

图 1 是本发明者们对细微碳纤维不进行硼处理的和进行硼处理的, 测定层间距离 d_{002} 、作为纤维直径的函数表示的曲线图。不进行硼处理的比以 $d_{002} = 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ (式中 ϕ 为碳纤维直径) 表示的层间距离 d_{002} 大, 但是, 进行硼处理的实际上比以该式表示的层间距离 d_{002} 小。因此, 本发明的细微碳纤维可规定为具有以 $d_{002} < 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ 、较好 $d_{002} < 0.3444 - 0.0028(\log \phi)$ 、更好 $d_{002} < 0.3441 - 0.0028(\log \phi)$ (这些式中 ϕ 是碳纤维直径) 表示的层间距离 d_{002} 。

另外, 在本发明者们的研究中, 在没进行硼处理中, 虽然没能比图 1 所

示碳结晶的层面间距 $d_{002} = 0.3448 - 0.0028(\log \phi)$ 小, 但是, 假设在不进行硼处理中能够实现这种小的 d_{002} , 因为那只能通过特殊处理或通过严格条件的实现或控制来制作, 通过根据本发明的硼处理, 可很容易地得到具有本发明范围内小层面间距 d_{002} 的细微碳纤维, 作为发明也不失去其意义。

作为本发明的细微碳纤维, 可以举出含有硼的碳纤维, 碳纤维中的硼存在于碳(石墨)的结晶中、结晶层间、结晶粒界间、或者以杂质存在。

本发明的结晶内含有的硼碳纤维是一种新型的, 虽然 d_{002} 和 L_c 值没限定在上述范围内, 但是, 最好是含有硼, 而且 d_{002} 和 L_c 在上述范围内的。

含有硼, 而且 d_{002} 和 L_c 值为上述范围的纤维, 可将拉曼吸收光谱的 R 值 (1580cm^{-1} 的吸收强度 IG 和 1360cm^{-1} 的吸收强度 ID 之比 $R = ID/IG$) 取为 0.5 以上, 而且, 1580cm^{-1} 的光谱峰半值宽度小到 $20 \sim 40\text{cm}^{-1}$ 。

这些纤维的直径最好为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$, 纵横尺寸比, 为了具有作为纤维的功能, 较好在 10 以上, 更好在 50 以上。

纤维直径小于 $0.01\mu\text{m}$ 时, 纤维的强度很弱, 用作电池用电极和树脂等填充物时, 多数将纤维切断, 这很容易损伤作为纤维的功能。另一方面, 纤维作为填充物的添加率(质量%)取为恒定时, 太粗时, 只能减少纤维的个数, 作为填充物, 纤维功能不能充分发挥。例如, 在作为电池用负极材料的碳电极中, 虽然含有石墨粒子, 但是, 当纤维太粗时纤维难以进入该粒子之间。纤维直径比 $1\mu\text{m}$ 粗时, 纤维的自身生产率会显著降低, 所以增加了工业成本, 从这些方面考虑, 纤维直径在 $1\mu\text{m}$ 以下理想, 更好在 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

纤维的长度没有特殊限定, 其下限最好是由纵横尺寸比(纤维长度/纤维直径)的下限确定的长度。纤维的长度, 过长时, 由于纤维绞合在一起, 作为填充物的分散性也会产生问题, 所以上限理想的是 $400\mu\text{m}$, 更好 $100\mu\text{m}$ 。因此, 例如, 纵横尺寸比在 50 以上时, 纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 时, 纤维长度在 $0.5\mu\text{m}$ 以上, 直径为 $0.1\mu\text{m}$ 时, 长度最好在 $5\mu\text{m}$ 以上。其上限都较好为 $400\mu\text{m}$, 更好为 $100\mu\text{m}$ 。

本发明的上述高结晶性的细微碳纤维, 可通过在硼化合物的存在下对细微碳纤维进行热处理来制造。虽然无意用理论约束, 但是, 若利用这种热处

理，使硼进入到碳纤维中，通过其催化作用，认为可以制造出本发明的高结晶性细微碳纤维。

在高结晶化有效的细微碳纤维中的硼含量，一般为 0.1~3 质量%，最好为 0.2~3 质量%。然而，在热处理的纤维结晶化时，若硼存在于纤维中时，形成高结晶化后，将得到的高结晶性纤维通过在更高温度下进行处理，使硼挥发掉，即使浓度变得比添加量低也没关系。

以下对本发明的细微碳纤维制造方法进行说明。

(作为起始原料的碳纤维)

作为本发明制造方法中起始原料的碳纤维，可以使用通过对苯等有机化合物的热分解，以气相成长的细微碳纤维。例如，可以使用上述特开平 7-150419 号公报、特开平 5-321039 号公报、特开昭 60-215816 号公报、特开昭 61-70014 号公报、特公平 5-36521 号公报、特公平 3-61768 号公报中的方法进行制造。若纤维直径在 $0.01\mu\text{m}$ 以上，可使用具有相同年轮结构的叫作纳米碳管和纳米碳纤维的细微纤维状物质。因此，对于利用弧放电法和激光法等制造的多重结构的纳米碳管、纳米碳纤维等也可使用。

关于利用气相成长法制造细微碳纤维法作简单叙述，使用形成晶种的过渡金属或其化合物，例如，铁、镍、钴等金属超细粉、或基于二茂铁的超细粒子，将这些晶种的超细粉或超细粒子形成在基板上，再以气相向其上供给碳原料和任意的氢等运载气体，在高温下进行分解，以超细粉或超细粒子为晶种，成长纤维直径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 左右或以上的细微碳纤维。作为晶种的形成方法，有在基板（也可将加热炉的内壁作为基板）上涂布晶种粒子分散液或晶种源溶液，干燥形成的方法，喷射二茂铁等形成方法，或使用二茂铁等在流动状态中生成铁或其他化合物微粒子的方法等，除了在基板表面上形成这种晶种外，也可以采用流动床。

以上述气相成长法生成的细微碳纤维，在这种状态下进行反应，在取出的 azglon(アズグロオン)表面上吸附着大量的与反应同时生成的焦油成分和低沸点成分，由于存在活性很高的铁微粒子，所以为了处理它们也需要提供热处理。

然而，根据本发明者的研究，可知这种细微碳纤维只进行热处理，不可能期望提高充分的结晶性。因此，对高结晶化的催化剂（助剂、添加物）也进行了研究。作为催化剂，虽然考虑了B、Al、Be、Si等，但硼(B)是特别有效的。对于通常的碳材料添加硼，进行热处理、提高结晶性进行了种种研究。（「碳」1996，No. 172，89～94页、特开平3-245458号公报、特开平5-251080号公报、特开平5-266880号公报、特开平7-73898号公报、特开平8-31422号公报、特开平8-306359号公报、特开平9-63584号公报、特开平9-63585号公报）。

然而，对于直径 $1\mu\text{m}$ 以下的细微气相法碳纤维，通入硼改善特性的实例至今还没有。其理由是，认为如以下所示，纤维具有特殊结构，不可能期望与通常碳材料相同的催化剂效果。

即，气相法碳纤维是纤维切断面的结晶结构发展成同心圆状的长葱状纤维。纤维的长度随制条件而异，例如， $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 直径的纤维不单是单纤维，由于存在很多分枝的纤维，所以很难明确规定，仅仅限于用扫描电子显微镜测定直线部分，大部分是平均至少 $5\mu\text{m}$ 以上的。这种纤维除了长纤维外，还含有分枝的细微纤维，不用说长纤维了，就是 $5\mu\text{m}$ 的短纤维，至少形成 $10\mu\text{m}$ 上的絮团状，甚至有时很容易形成 $100\mu\text{m}$ 以上大小的絮团状。因此，作为集合体的体积密度很小，在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，通常在 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。而且具有絮团状的立体结构。

气相法碳纤维，由于具有这种和通常碳纤维不同的特异组织，所以很难与石墨化催化剂接触，并认为很难均匀地进行硼化。

在细微碳纤维中，纤维直径若很微细的话，形成过程中，特别是在其中心附近，碳结晶层会形成弯曲状，减小了碳结晶的层间距离，在提高结晶性时，是否能维持细微的碳纤维，反过来说，用硼进一步提高细微碳纤维的结晶性，是否有可能，也都存在着疑问。

因此，本发明者们进行了深入研究，其结果是，即使在用气相法制造的细微碳纤维中，用硼作催化剂（助剂）也能实现碳纤维的高结晶化。

根据本发明，为了掺杂硼，作为原料的细微碳纤维很容易进行掺杂，使

用结晶不太发达的低温热处理品, 例如, 使用在 1500°C 以下热处理的纤维, 更好是使用没有热处理(アズグロウン)状态的碳纤维。即使是没有热处理的纤维, 在用硼催化剂处理(硼化处理)时, 最终加热到石墨化温度进行处理, 即使是未发展结晶的也能充分使用。使用在 2000°C 以上, 最好 2300°C 以上的温度进行石墨化处理的纤维, 也不是不可以, 但从能量的削减方面考虑, 也没有必要事前进行石墨化, 宁可使用不进行热处理的, 最好是与石墨化同时起催化剂作用的。

作为原料的细微纤维, 为了容易处理, 可使用预先破碎和粉碎的, 破碎、粉碎要充分, 达到与硼或硼化合物能混合的程度。即, 在硼化处理之后, 由于最终要进行破碎、粉碎、分级等形成填充物化处理, 所以在硼化处理之前, 也可以不必形成作为填充物的适当长度。用气相成长法一般得到的粗度(直径)为 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、长度 $0.5 \sim 400 \mu\text{m}$ 的碳纤维, 可原样使用。也可将它们形成絮团状。原料纤维虽然可以是热处理的, 但热处理温度最好在 1500°C 以下。

(硼或硼化合物)

硼化处理中使用的硼或硼化合物, 虽然没有特殊限定, 但最好是具有如下物性的。由于硼化处理在 2000°C 以上的温度下进行, 所以最好使用至少达到 2000°C 之前不会因分解而蒸发的物质, 例如, 元素硼、 B_2O_3 、 H_3BO_4 、 B_4C 、BN 及其他的硼化合物。

向碳中掺杂硼的量, 一般在 3 质量% 以下。因此, 配合时硼或硼化合物的添加量, 考虑到反应率, 以硼原子换算, 相对于碳量在 10 质量% 以下就够了。当硼的用量过多时, 不仅仅处理费用增高, 而且, 在热处理阶段很容易熔融烧结, 固化, 被复在纤维表面上, 导致电阻上升等, 失去了填充物的特性。

细微碳纤维(纤维直径 $1 \mu\text{m}$ 以下)具有三元立体结构, 不仅仅容易形成絮团状, 而且体积密度极小, 空隙率非常大。而且, 添加的硼量在 10 质量% 以下, 最好少到 5 质量% 以下, 仅仅将两者混合, 两者很难形成均匀接触。

为了有效进行硼的导入反应, 最好将纤维和硼或硼化合物充分混合, 尽可能均匀接触。为此, 硼或硼化合物粒子尽可能使用粒径小的。粒子很大时,

会产生部分高浓度区域，很可能成为固结化的原因。具体讲，平均粒度在 $100\mu\text{m}$ 以下，较好在 $50\mu\text{m}$ 以下，更好在 $20\mu\text{m}$ 以下。

使用硼酸等时，以水溶液添加，可使用预先蒸发水分的方法和在加热过程中蒸发水分的方法。如果将水溶液均匀混合，水分蒸发后，硼化合物就能均匀附着在纤维表面上。

利用气相法形成的细微碳纤维，如前所述，体积密度小，制造出来的是集合体，约在 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，将其热处理、破碎、粉碎、分级后的通常制品为 $0.02\sim 0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此，由于该细微碳纤维具有很多的空隙率，所以对其进行热处理时，需要容量非常大的热处理炉，不仅增高了设备费用，而且导致生产率恶化。因此，和通常的碳材料情况不同，需要开发一种以有效的方法通入硼的方法。

为使导入的硼能有效地进行反应，需要充分保持碳和硼的接触。为此，必须将两者进行均质混合、充分接触。在热处理过程中最好不要引起两者分离，和浓度不均。

为此，将纤维和硼或硼化合物进行均匀混合后，原样进行热处理，最好是形成高密度化，而且是尽可能地保持该状态（固定化）后进行热处理。作为最好的方法，本发明在热处理前，将两种原料混合后，对混合物施加压力进行压缩，形成高密度化，并固定化。

首先，纤维和硼或硼化合物的混合，只要能保持均匀性，任何方法都可以。作为混合机，可使用市售的任何混合机，由于细微碳纤维很容易形成絮团状，为了将其破碎，若是带切碎机的亨氏（ヘンシエル）混合器型的更好。使用的原料纤维，如前所述，即是照样制造的，也可以是这种纤维在 1500°C 以下的处理品。从经济和性能方面考虑，最好是将制造后的产品直接进行混合。

作为将碳纤维和硼或硼化合物的混合物形成高密度化，不使两者分离的固定化方法，可以采用成形法、造粒法、或者，将混合物装入坩埚内压缩成一定形状后塞满等任何方法。采用成形法时，成形体的形状可以是圆柱状、板状和立方体状等任何形状。

形成高密度化, 固定的混合物的体积密度在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 最好 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

将混合物压缩形成成形体后, 释放压力时, 容积多少会膨胀, 有时导致体积密度降低, 这种情况下, 最好是使压缩时的体积密度保证在解除压力后固定化的体积密度达到 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。将纤维装入容器后, 为了提高处理效率, 使用加压板等进行压缩, 使体积密度达到 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 也可在压缩状态后直接进行热处理。

这样添加了硼或硼化合物, 且提高了体积密度的纤维, 进行如下热处理。

为了将硼导入碳结晶内所需要的处理温度在 2000°C 以上, 最好 2300°C 以上。处理温度低于 2000°C 时, 硼和碳的反应性很差, 难以导入硼。为了进一步促进硼的导入, 而且提高碳的结晶性, 特别是直径为 $0.15\mu\text{m}$ 的纤维, 使 d_{002} 在 0.3385nm 以下, 最好保持在 2300°C 以上。热处理温度的上限虽没有特殊限定, 但受到装置等所限, 为 3200°C 。

所使用的热处理炉最好是能保持温度在 2000°C 以上, 最好在 2300°C 以上的炉, 可以是通常的艾奇逊炉、电阻炉、高频炉、其他任何装置。根据情况, 也可以使用对粉末或成形体直接通电加热的方法。

热处理的环境气必须是非氧化性的环境气, 最好是氩等稀有气体环境。热处理时间, 从生产率方面考虑, 最好尽可能地短。长时间加热时, 由于烧结凝固, 导致制品收率恶化。因此, 在成形体的中心温度达到目标温度后, 保持 1 小时以下的时间就够了。

根据这种处理, 本发明的碳纤维 d_{002} 主要在 0.3420nm 以下, 从而可提高结晶性。而且, L_c (利用 X 射线解析法测定的碳结晶性在 C 轴方向层的厚度) 在 40nm 以下, 最好保持在 32nm 以下, 很明显, 与不添加 B 的热处理品没有太大变化。通常的易石墨化性碳材料, 一般随着石墨化的 d_{002} 变小, L_c 变大, 但本发明的 $0.2\mu\text{m}$ 纤维, L_c 却不变大, 在 40nm 以下, 与不添加 B 的情况相同。即, 其特征是虽然 d_{002} 变小, 但 L_c 的大小没有变化。

通常的气相法碳纤维, 由于加热, 拉曼光谱的 1580cm^{-1} 的峰会增高, 1360cm^{-1} 的峰会减少, 即, R 值变小, 随着石墨化最终下降到 $0.1\sim 0.2$ 左右, 在

本发明的碳处理品中，R 值在 0.5 以上，为 0.7~0.8。

进而， 1580cm^{-1} 的峰增高，同时其中半值宽度变得狭窄，为 $20\sim 40\text{ m}^{-1}$ 。

随着 d_{002} 的减小， 1580cm^{-1} 峰的增高，发现导电性也提高，得到 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 以下的值，具体讲得到 $0.003\Omega\cdot\text{cm}$ 的值。

因此，进行压缩成形等后形成高密度化的纤维，当进行热处理时，一部分会烧结，和通常品一样形成絮团状。因此，以原样添加到电极等中时，由于不能使用于释放电子材料，所以必须将成形体破碎，形成适宜作填充材料的形态。

为此，将这种絮团体进行破碎、粉碎、分级后进行适宜作填充物材料的处理的同时，将非纤维物分离出去。这时，过度粉碎会降低填充物的性能，粉碎不充分时，又不能与电极材料很好混合，不会获得添加效果。

作为填充物，为了形成所希望的形态，将热处理后的絮团状物，首先破碎成 2nm 以下大小，再用粉碎机进行粉碎。作为破碎机可使用通常用的破冰机和旋转破碎机等破碎机。作为粉碎机，可使用冲击型粉碎机的粉磨机和自由粉碎机、微型喷射机等粉碎机。分离非纤维物的分级可以气流分级等进行。粉碎分级条件，随粉碎机的种类和操作条件而异，为了发挥填充物的特性，纤维长度最好为 $5\sim 400\mu\text{m}$ ，纵横尺寸比最好在 10 以上，更好在 50 以上。

将这种纤维粉碎分级后以体积密度表示时，在 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，较好在 $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，更好在 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 以上， $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。当体积密度达到 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上时，根据粗度，纤维长度很短，在 $5\mu\text{m}$ 以下，从而降低了填充物的效果。当小于 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 时，纤维根据直径的不同，变成超过 $400\mu\text{m}$ 长的，作为填充物填充性变差。体积密度是将纤维填充到容器中，从振动直到体积达到恒定时的体积和质量求出的振实 (tapping) 体积密度。

本发明的细微碳纤维添加到电池用电极中时，可提高电池的性能。作为电池，可提高锂电池、铅蓄电池、聚合物电池、干电池等电极板的导电性，并能提高需要插入能力的电池。本发明的细微碳纤维，由于结晶性优良、导电性好，所以不仅能提高这些电池的导电性，在锂电池中由于作为负极用碳材

料的插入能力很大, 所以可增加充放电容量。特别是 d_{002} 在 0.3420nm 以下, L_c 在 40nm 以下的细微碳纤维, 上述效果很大, 但含硼的碳纤维, 即使 d_{002} 和 L_c 的值超出上述范围, 与不含硼的细微碳纤维比较, 由于结晶性好, 导电性高, 所以可用于上述用途。

向电极中添加细微碳纤维的量, 最好在 0.1 质量% 以上, 20 质量% 以下。添加量超过 20 质量% 时, 电极中碳的填充密度变小, 形成电池时的充放电容量会降低。当小于 0.1 质量% 时, 添加效果很小。

为了添加细微碳纤维形成电极, 例如, 锂电池的负极, 使用石墨粉末和中相碳微粒 (MCMB) 等, 向其中添加细微碳纤维和粘合剂, 充分混练, 尽可能地使纤维分散均匀。

实施例

以下根据实施例更具体地进行说明, 会使作为电极填充物的效果更加明确。

细微碳纤维的高结晶化

(实施例 1)

起始原料的细微碳纤维是使用在含有过渡金属的有机化合物存在下热分解苯的公知方法 (例如特开平 7-150419 号公报) 得到的气相法碳纤维, 进一步在 1200°C 对其进行热处理。将这种聚集成絮团状的纤维进行破碎, 形成体积密度为 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 、纤维长度为 $10-100\mu\text{m}$ 。纤维的粗度 (直径) 大部分在 $0.5\mu\text{m}$ 以下 (用 SEM 照相观察的平均直径为 $0.1-0.2\mu\text{m}$)。这种纤维的 X 射线衍射测定的层面间距 d_{002} 为 3.3407nm 、 L_c 为 5.6nm 。

向这种纤维 2.88kg 中添加平均粒径 $15\mu\text{m}$ 的 B_4C 粉末 120g , 使用亨氏混合器充分混合。将该混合物压入到容量 50 升的圆筒状石墨坩埚内, 进行压缩, 形成体积密度为 $0.075\text{g}/\text{cm}^3$ 。盖上用石墨制的加压板进行压缩, 装入艾奇逊炉内进行加热处理。此时的温度为 2900°C , 达到 2900°C 后的加热时间为 60 分钟。

加热处理后, 冷却, 从坩埚中取出纤维, 粗破碎到约 2mm 后, 用小型研磨机粉碎, 随后用气流分级分离出非纤维状物。

所得纤维的粗度没有变化, 长度为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$, 体积密度为 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$. 这种纤维的硼含量、利用 X 射线衍射测得的 d_{002} 和 L_c 的值示于表 1. 因没添加 B_4C , 与上述一样在 2900°C 加热处理的碳纤维, 如表 1 中的比较例 1 所示.

(实施例 2)

将和实施例 1 同样得到的碳纤维破碎, 接着粉碎, 使体积密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$, 这时纤维的长度大部分为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$, 粗度用 SEM 照相观察的平均直径为 $0.06 \mu\text{m}$. 向该纤维 150g 中添加平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 的 B_4C 6g , 用亨氏混合器充分混合, 将该混合物装入筒状成形机内, 加压后成形成直径 150mm 的圆柱体. 成形后的体积密度为 $0.087\text{g}/\text{cm}^3$.

将该成形体装入以石墨为发热体的石墨化炉内, 在氩气流中, 2800°C 加热处理 60 分钟.

加热处理后, 取出成形体, 用乳钵简单地破碎成 2mm 以下. 再用小型研磨机粉碎, 进行气流分级, 得到的 B 掺杂品体积密度为 $0.046\text{g}/\text{cm}^3$. 这时的纤维长度大部分为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$.

这种纤维的硼含量, 利用 X 射线衍射测定的 d_{002} 和 L_c 值示于表 1. 因没有添加 B_4C , 与上述同样在 2800°C 进行加热处理的碳纤维示于表 1 的比较例 2.

(实施例 3)

起始原料的细微碳纤维, 和实施例 1 一样使用在含有过渡金属的有机化合物存在下热分解苯的公知方法获得, 对这种碳纤维不进行热处理, 直接破碎, 使体积密度为 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$. 纤维的粗度大部分在 $0.13 \mu\text{m}$ 以下. 向该纤维 200g 中添加平均粒径 $19 \mu\text{m}$ 的 B_4C 8g , 用亨氏混合机充分混合. 将该混合物装入筒状成形机内, 加压后成形成直径 150mm 的圆柱体. 成形后的体积密度为 $0.07\text{g}/\text{cm}^3$.

将该成形体装入以石墨为发热体的石墨炉内, 在氩气流中, 2800°C 加热处理 60 分钟.

加热处理后取出成形体, 用乳钵简单地破碎成 2mm 以下. 再用小型研磨机粉碎, 以气流分级, 得到的硼掺杂品体积密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$.

该纤维的硼含量, X 射线衍射测定的 d_{002} 和 L_c 的值示于表 1, 因不添加

B₄C 和上述一样在 2800℃ 加热处理的碳纤维示于表 1 中比较例 3。

表 1

	硼含量 (质量%)	d ₀₀₂ (nm)	Lc (nm)
实施例 1	1.03	0.3380	29.0
比较例 1	—	0.3387	31.8
实施例 2	1.10	0.3381	25.0
比较例 2	—	0.3398	26.9
实施例 3	1.57	0.3382	31.1
比较例 3	—	0.3401	21.7
实施例 4	1.02	0.3395	25.4
比较例 4	—	0.3405	21.6
实施例 5	0.93	0.3376	29.9
比较例 5	—	0.3383	30.5

(实施例 4)

将和实施例 1 一样得到的碳纤维进行破碎, 接着粉碎, 使体积密度为 0.02g/cm³。这时的纤维长度大部分为 10~50 μm, 粗度平均约为 0.04 μm。向该纤维 3000g 中添加平均粒径 15 μm 的 B₄C 120g, 用亨氏混合机充分混合。将该混合物 88g 压入内径 100mm、内长 150mm 的石墨坩埚内。此时的体积密度为 0.08g/cm³。

将该坩埚盖好, 装入碳电阻炉内, 在氢气流中, 2800℃ 加热处理 60 分钟。

加热处理后取出成型体, 用乳钵简单地破碎成 2mm 以下, 再用小型研磨机粉碎, 以气流分级, 得到的硼 (B) 掺杂品的体积密度为 0.04g/cm³。从硼的分析结果可知在纤维的结晶中导入了 1.02% 的硼。同样在表 1 中示出了 d₀₀₂、Lc 的测定值 (d₀₀₂ = 0.3395nm、Lc = 25.4nm)。以同样工序, 不添加 B₄C 的 d₀₀₂、Lc 的值示于表 1 中比较例 4 (d₀₀₂ = 0.3405nm、Lc = 21.6nm)。

接着, 测定所得的纤维的粉体电阻。测定方法是本发明者研制的如下所示方法。

本测定电池, 如图 2 所示, 由 10mm × 50mm 见方, 深度 100mm 的电池 4

和为压入的压缩杆 2 及接受器 3 构成。向电池内装入一定量的粉体，对压缩杆 2 从上部施加压力，压缩粉体。

一边测定压力和体积，一边从与加压方向垂直的方向上设置的电极 1 通入 100mA 电流，读取从接受器出来的 2 个测定端子 6 的 10mm 间的电压 (E) V，由下式计算出电阻值 (R) $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

$$R = E/100 (\Omega \cdot \text{cm})$$

由于粉体电阻随密度而异，所以其评价是以一定密度的值进行比较。在本测定中，以粉体密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时的值进行比较。

其结果示于表 2。

测定这时的生成物的 d_{002} ，结果为 0.3395nm 、 L_c 为 25.4nm 。

为了参考，以同样的工序，对不添加 B_4C 的电阻值进行测定，结果示于表 2 的比较例 9 中。

(实施例 5)

利用和实施例 1 相同制造得到的气相法碳纤维，将直径比实施例 4 大的 $0.2\mu\text{m}$ 碳纤维在 1300°C 进行热处理、破碎，使体积密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。向这种纤维 150g 中加入平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的 B_4C 6g，并装入亨氏混合机内。使用内径 $150\phi \times 400\text{mm}$ 的筒体和加压装置，将该粉体加工成 $150\phi \times 100\text{mm}$ 的圆柱体。这时的体积密度为 $0.030\text{g}/\text{cm}^3$ ，但通过将其压入筒体内，可压缩到 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 。

将该成型体装入以石墨加热器为发热体的石墨化炉内，在氩气环境中以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行加热处理。此时的加热温度为 2800°C 。

热处理后取出纤维，用乳钵轻轻破碎到 4mm 以下。再用小型研磨机粉碎，分级后的体积密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 。从硼的分析结果，可知纤维结晶中导入了 0.93% 的硼。

所得粉体的电阻示于表 2。

同时合并示出了实施例 5 的 d_{002} ，可知与实施例 4 一样降低。 L_c 为 29.9nm 。为了便于参考，以相同工序，不添加 B_4C 的 d_{002} 、 L_c 示于表 1 的比较例 5。

表 2

	粉体电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	d_{002} (nm)
比较例 9 (未添加 B)	0.013	0.3388
实施例 4 的纤维	0.003	0.3395
实施例 5 的纤维	0.002	0.3376

填充物效果的确认

(实施例 6)

为了研究将本纤维添加到负极用碳材料中时的粉体电阻能否真正降低, 在市售的石墨粒子 (平均 $10\mu\text{m}$) 中添加实施例 4 的本发明制品, 测定求出添加量和粉体电阻的关系。测定求出添加比较例 3 的未添加 B 的纤维时的添加量和粉体电阻的关系。

不添加纤维时、添加 3%、添加 5%、添加 10% 时的各个电阻值示于表 3。粉体电阻的测定方法与实施例 4 相同, 但测定时的体积密度, 为了比较, 最好以和电极同等的密度, 是 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 密度时的电阻值。

以下示出了上述纤维作为锂电池电极的实施例。

(实施例 7)

首先, 由纤维自身 (100%) 构成电极, 研究本发明纤维产生的效果。

在上述实施例 1、2 和 3、比较例 1、2 和 3 的纤维中添加 3 质量% 的 PVDF (聚偏氟乙烯), 压合在镍网上作为作用极 (负极), 将 Li 金属作为对极, 测定电池的性能。电解液使用溶解了 1 摩尔 LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶剂, 两者的配合比按体积比为 1:1。电池评价时的电流密度取为 $0.2\text{mA}/\text{g}$ 。

测定这些电池的放电容量, 结果示于表 4。

接着示出了添加这种纤维的电极实施例。

(实施例 8)

对于形成电极负极材料的碳材料, 使用将沥青焦炭在 3000°C 热处理的平均粒径 $16\mu\text{m}$ 的石墨化粒子。所使用的这种石墨化粒子是热处理时添加硼的

(GB) 和不添加硼的 (GI)。GB 的含硼量为 0.98 质量%。

极板的制作是在这些 GB 或 GI 中, 以及在 GB 或 GI 中分别添加了 5 质量% 的实施例 1 或比较例 1 的纤维的物质中, 添加 3 质量% 的 PVDF, 形成浆液, 压合在镍网上。电解液、对极和电流密度和上述例相同。放电容量的测定结果示于表 4。参考例 1 和 2 是将上述 GB、GI 单独构成电极的。表中的放电容量计算值是将 GI 或 GB95 质量% 的放电容量和碳纤维 5 质量% 的放电容量, 按照其比率进行加成合算的。

表 3

纤维添加 (%)	粉体电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	无 B 纤维	加 B 纤维
0	0.06	—
3	0.05	0.01
5	0.035	0.007
10	0.025	0.004

表 4

	电极材料	放电容量 (mAh/g) 实测值	放电容量 (mAh/g) 计算值	左侧的实测值 与计算值之差
实施例 7 - (1)	实施例 1 的纤维	311		
比较例 7 - (1)	比较例 1 的纤维	275		
实施例 7 - (2)	实施例 2 的纤维	305		
比较例 7 - (2)	比较例 2 的纤维	272		
实施例 7 - (3)	实施例 3 的纤维	308		
比较例 7 - (3)	比较例 3 的纤维	269		
参考例 1 (B 添加品)	GB	319		
参考例 2	G1	280		
实施例 8 - (1)	GB+实施例 1 的纤维 5 质量%	332	319	13
比较例 8 - (1)	GB+比较例 1 的纤维 5 质量%	321	317	4
实施例 8 - (2)	G1+实施例 1 的纤维 5 质量%	292	282	10
比较例 8 - (2)	G1+比较例 1 的纤维 5 质量%	282	280	2

正如从表 4 所知道的那样, 可判明在形成负极材料的碳材料中添加细微的碳纤维, 形成锂电池的电极(负极)时放电容量, 比由负极材料和细微碳纤维自身的放电容量计算出的值要高。特别是, 作为细微碳纤维添加硼, 在高温下处理, 成为提高结晶性的纤维时, 其效果特别好。即, 当在负极材料的碳材料中添加含硼的细微碳纤维时, 虽然理由还不确定, 但确实取得了明显的协同效果, 特别是高结晶性的细微碳纤维, 具有显著的协同效果。

产业上的应用领域

本发明是细微的碳纤维，是以前没有获得的高结晶性的碳纤维以及含硼的碳纤维。由于是高结晶性，所以导电性和传热性优良，作为树脂、陶瓷、金属等的填充物也是优良的。

特别是作为电池和电容器的电极填充物添加时，由于细微，即使添加量很少，分散效果也很高，获得了很大的效果。本发明的细微碳纤维，锂离子的插入能力很大，即使是很少的添加量也能提高放电容量。

说明书附图

图 1

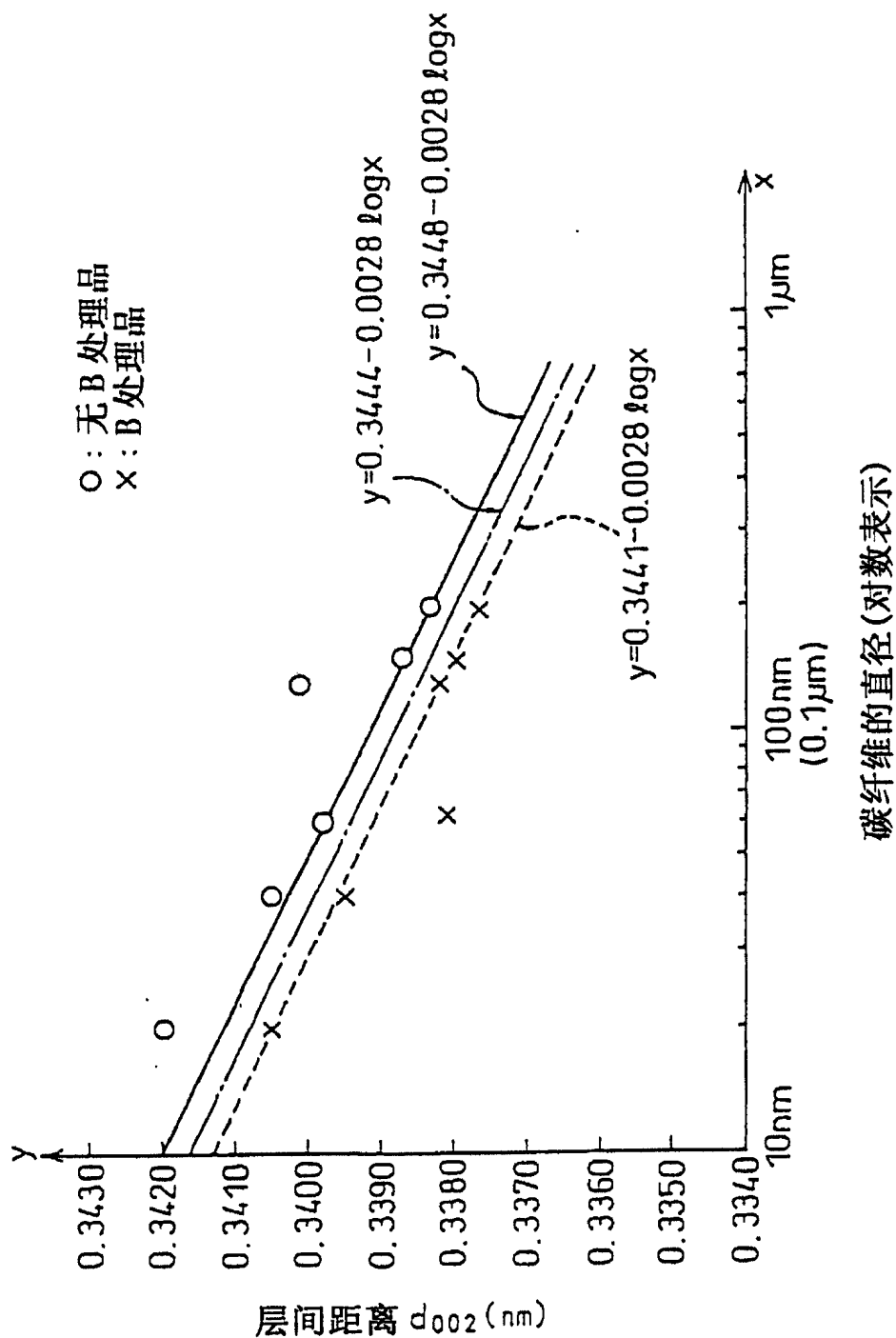


图 2

